

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-315339

(43)Date of publication of application : 26.11.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/321

H01L 21/306

(21)Application number : 04-146398

(71)Applicant : NIPPONDENSO CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1992

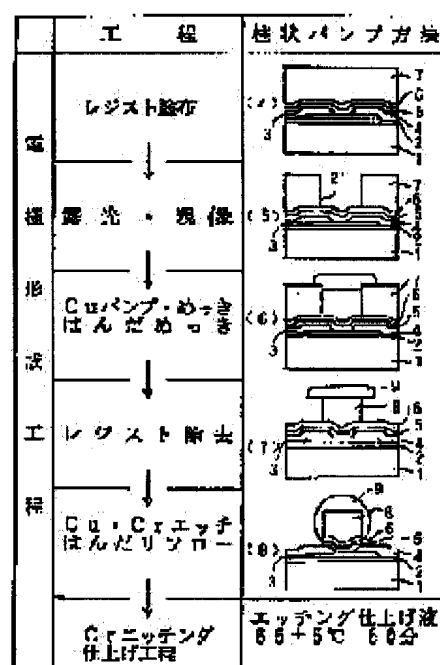
(72)Inventor : WATANABE YUSUKE
INO KOJI

(54) FORMATION OF BUMP ELECTRODE IN SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the yield in semiconductor device manufacturing by completely removing a chromium layer without etching a bump or solder.

CONSTITUTION: An organic solvent, a mixture of 50wt.% diethylene glycol monomethylether, 40wt.% aromatic hydrocarbon and 10wt.% monomethanolamine is heated to 65° C. A silicon substrate 1 is immersed in the heated solvent for 60min to etch and remove an exposed chromium layer 5. The silicon substrate 1 is then subjected to substitution in alcohol, and finally cleaned by running water. This completely removes passivated chromium without etching a copper bump layer 8 or a soldered layer 9.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3120566

[Date of registration] 20.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 20.10.2006

**Partial Translation of Japanese Unexamined Patent
Publication No. JP-A-5-315339**

[0014] Subsequently, the chrome layer 5 was etched in the portion where it was not covered with the copper bump electrode 8 using the organic solvent described below. An organic solvent mixture containing 50 wt% of diethylene glycol monomethyl ether, 40 wt% of aromatic hydrocarbon and 10 wt% of monomethanol amine was heated to 65°C, and the silicon substrate 1 having the above-mentioned structure was dipped in the solvent for 60 minutes to remove the exposed chrome layer 5 by etching. The silicon substrate 1 was subjected to substitution with alcohol, and then washed with running water. Thereafter, as shown in Figure 2(8), a bump electrode was formed by reflowing the soldering layer 9.

[0019] Second Example

The step of etching the chrome layer 5 after conducting etching of the copper layer 6 shown in Figure 2(7) using the organic solvent described below. Etching solutions containing 0.5-10 wt% carboxylic acid (formic acid, acetic acid, benzoic acid, etc.) and an alkali metal salt thereof, 10-20 wt% organic alkali (monomethanolamine, monoethanolamine, etc.), and 70-80 wt% aromatic oxidation hydrogen (tetraethylene glycoldimethyl ether) with variations in its constituents ratio were prepared. These solutions were maintained at 60-70°C, and etching was conducted for 60 minutes. Subsequently, substitution with methanol was conducted and the samples were then washed with water. All etching solutions completely removed passivated chrome by etching in the same method as the first Example. Etching of the copper bump electrode and in the soldering portion was not observed.

特開平5-315339

(43) 公開日 平成5年(1993)11月26日

(51) Int. Cl. ^s

識別記号

F I

H01L 21/321

21/306

F 9278-4M

9168-4M

H01L 21/92

F

審査請求 未請求 請求項の数6 (全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-146398

(22) 出願日 平成4年(1992)5月12日

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 渡辺 雄介

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 井野 功治

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

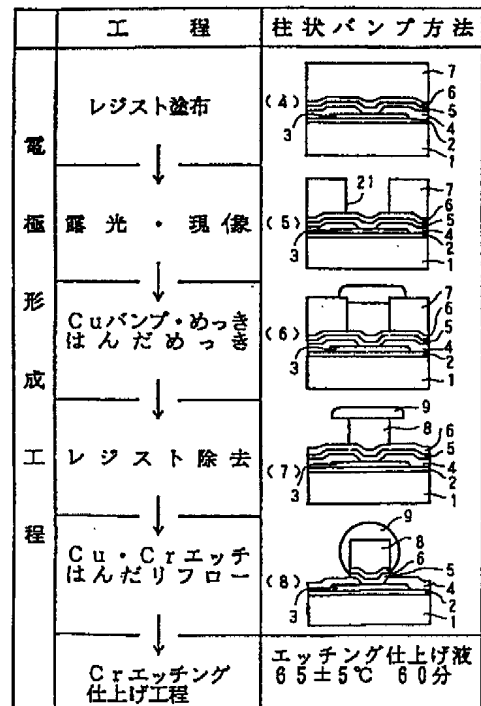
(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

(54) 【発明の名称】 半導体装置におけるパンプ電極形成方法

(57) 【要約】

【目的】 パンプ、ハンダをエッチングすることなくクロム層を完全に除去することにより、半導体装置の製造歩留りを向上させること。

【構成】 ジエチレングリコールモノメチルエーテル50wt%、芳香族炭化水素40wt%、モノメタノールアミン10wt%の混合有機溶剤を65℃に加熱して、その溶剤にシリコン基板1を60分間浸漬して露出しているクロム層5をエッチング除去する。その後、シリコン基板1をアルコールで置換し、最後に、流水により洗浄する。これにより、銅パンプ層8、ハンダ層9をエッチングすることなく不動態化したクロムを完全に除去することができた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に形成された配線層にクロム (Cr) 層及び銅 (Cu) 層を順次を形成し、レジストをマスクとしてパンプ電極の形成領域に前記銅層に接合する銅から成るパンプ電極を形成し、前記パンプ電極に覆われていない前記銅層及び前記クロム層をエッチング除去してパンプ電極を半導体基板上に形成する方法において、

前記クロム層をエッチング除去する工程において、不動態化したクロムを活性化する有機アルカリを含む有機溶剤のエッチング液で前記クロム層をエッチング除去することを特徴とするパンプ電極形成方法。

【請求項2】 前記有機アルカリは、モノメチルアミン、モノエチルアミン等のアミン化合物であり、前記有機溶剤には前記有機アルカリが10～20wt%含まれていることを特徴とする請求項1に記載のパンプ電極形成方法。

【請求項3】 前記有機溶剤により60～70℃の温度によって前記クロム層をエッチング除去することを特徴とする請求項2に記載のパンプ電極形成方法。

【請求項4】 前記エッチング液は、さらに、カルボン酸及びアルカリ金属塩の少なくとも1種を0.5～10wt%含むことを特徴とする請求項1に記載のパンプ電極形成方法。

【請求項5】 前記エッチング液は、さらに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを50wt%含むことを特徴とする請求項1に記載のパンプ電極形成方法。

【請求項6】 前記エッチング液によるエッチングの前に、アビエチン酸、イソピマール酸又はネオアビエチン酸の少なくとも1種を20～30wt%含有するアルコールに浸漬し、温度200～250℃の範囲で熱処理することを特徴とする請求項1に記載のパンプ電極形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体基板上にパンプ電極を形成する方法において、パンプ電極に覆われていないクロム層を除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体基板上のパンプ電極は次のように形成されている。半導体基板上に形成されたアルミニウム配線層の上にパッシベーション膜が形成され、パンプ電極形成領域のパッシベーション膜が除去される。その後、露出したアルミニウム配線層上及びパッシベーション膜上にクロム層、銅層が一様に形成される。次に、パンプ電極形成領域に窓が形成されたレジストをマスクとして銅パンプが形成され、その上にハンダ層が形成される。その後、レジストを除去し、銅層、クロム層をエッチング除去し、ハンダをリフローさせて、柱状パンプ電極が形成される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の銅層、クロム層のエッチング除去工程において、従来は、塩酸（塩酸：水＝1：1）、稀硫酸（硫酸：水＝1：9）の電解エッチング、セリウムエッチング液（硫酸第2セリウム、アンモニウム、過塩素酸、水）、エンストリップCR-5（無機塩95%）、赤血塩・NaOH、超音波による物理剥離が行われている。しかし、稀硫酸でエッチングする方法は、クロムの除去が完全ではなく、クロム残渣が残る、不良品の発生原因となっている。又、セリウムエッチング液、塩酸は、共に不動態化したクロムを除去することができないし、セリウムエッチング液、塩酸、赤血塩・NaOHは、ハンダの溶解が顕著である。又、エンストリップCR-5は銅パンプ電極の根元が腐食されるという問題がある。更に、超音波による物理剥離は、パンプ電極の強度を低下させたり、ハンダ部分を欠落させたりするという問題がある。

【0004】本発明は、上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的は、パンプ電極を形成する時のクロム層の除去工程において、パンプ電極、ハンダをエッチングすることなく、クロム層の残渣を完全に除去することにより、半導体装置の製造歩留りを向上させることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための発明の構成は、半導体基板上に形成された配線層にクロム (Cr) 層及び銅 (Cu) 層を順次形成し、レジストをマスクとしてパンプ電極の形成領域に銅層に接合する銅から成るパンプ電極を形成し、パンプ電極に覆われていない銅層及びクロム層をエッチング除去してパンプ電極を半導体基板上に形成する方法において、クロム層をエッチング除去する工程において、不動態化したクロムを活性化する有機アルカリを含む有機溶剤のエッチング液でクロム層をエッチング除去することを特徴とする。

【0006】上記構成の有機アルカリは、モノメチルアミン、モノエチルアミン等のアミン化合物が望ましい。有機溶剤にはテトラエチレングリコール、ジメチルエーテル等の芳香族炭化水素等を用いることができる。又、有機溶剤には有機アルカリが10～20wt%含まれていることが望ましく、エッチング温度は60～70℃であることが望ましい。この組成比でこの温度範囲の場合に、不動態化したクロムを剥離させるのに特に有効である。又、銅パンプ電極、ハンダはエッチングされない。

【0007】エッチング液は、さらに、カルボン酸及びアルカリ金属塩の少なくとも1種を0.5～10wt%含むことが望ましい。この成分、組成の場合には、さらに、不動態化したクロムを剥離させるのに特に有効であり、銅パンプ電極、ハンダの非エッチング効果も大きい。

【0008】又、エッチング液は、さらに、ジエチレン

グリコールモノメチルエーテルを50wt%含むことが望ましい。さらに、エッチング液によるエッチングの前に、アビエチン酸、イソピマール酸又はネオアビエチン酸の少なくとも1種を20～30wt%含有するアルコールに浸漬し、温度200～250℃の範囲で熱処理することが望ましい。この前処理により、不動態化したクロムをより活性化させることができ、クロム除去効果が著しい。

【0009】

【作用及び発明の効果】本発明は、パンプ電極を半導体基板上に形成する場合のクロム層をエッチング除去する工程において、不動態化したクロムを活性化する有機アルカリを含む有機溶剤のエッチング液でクロム層をエッチング除去することを特徴とする。従って、不動態化しているクロムが有機アルカリにより活性化されるために、クロム層の完全な除去が可能となる。従って、半導体装置の製造歩留りが向上した。

【0010】

【実施例】以下、本発明を具体的な一実施例に基づいて説明する。

第1実施例

図1、図2は半導体基板上にパンプ電極を形成する工程を示している。(1)に示すように、シリコン基板1に不純物拡散により素子層2が形成される。その上にアルミニウムから成る配線層3が形成される。次に、(2)に示すように、SiO₂から成るパッシベーション膜4が形成され、パンプ電極形成領域のパッシベーション膜4がエッチング除去されて窓20が形成される。次に、

(3)に示すように、クロム(Cr)が蒸着されてクロム層5がパッシベーション膜4上及び露出している配線層3上に形成される。次に、銅(Cu)が蒸着されて、銅層6がクロム層5に様に形成される。

【0011】次に、図2の(4)に示すように、銅層6上にアクリル系(PMMA)系のフィルムレジスト7が積層される。次に、パンプ電極形成領域のレジストを除去するために、レジスト7は所定パターンにアライナーにより露光され、現像液により現像される。現像液はフィルムレジスト7が溶剤タイプのものならば、1-1-1トリクロロエタン、アルカリ現像タイプのものならば、1%炭酸ナトリウム溶液が使用できる。これにより、図2の(5)に示すように、レジスト7においてパンプ電極形成領域に窓21が形成される。さらに、窓21にO₂アッシング処理が施されることにより、窓21の直径が最適化される。

【0012】次に、窓21は銅メッキが施され、その後直ちにハンダメッキが施される。これにより銅パンプ電極8、ハンダ層9が形成される。その後、図2の(7)に示すように、フィルムレジスト7が剥離液により除去される。この剥離液は、溶剤現像タイプのレジストの場合には、塩化メチレン、アルカリ現像タイプのレジスト

の場合には、1%水酸化カリウム溶液が使用できる。

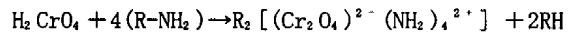
【0013】次に、銅層6の銅パンプ電極8で覆われていない部分が銅エッチング液(A-プロセス)でエッチングされる。

【0014】次に、クロム層5の銅パンプ電極8で覆われていない部分が次の有機溶剤によりエッチングされる。ジエチレングリコールモノメチルエーテル50wt%、芳香族炭化水素40wt%、モノメタノールアミン10wt%の混合有機溶剤を65℃に加熱して、その溶剤に上記構成のシリコン基板1を60分間浸漬して露出しているクロム層5をエッチング除去した。その後、シリコン基板1をアルコールで置換し、最後に、流水により洗浄する。その後、図2の(8)に示すように、ハンダ層9をリフローさせてパンプ電極を形成した。

【0015】上記の工程により、銅パンプ電極8で覆われていないクロム層5は、完全に除去された。即ち、従来の塩酸でエッチングした場合には、図3の顕微鏡写真に示すようにクロムの残渣が付着して除去できなかったが、上記有機溶剤でエッチングした場合には図4の顕微鏡写真に示すように不動態化したクロムを完全に除去することができた。

【0016】このクロム層5のエッチングにおける反応は次のように考えられる。

【化1】



この反応により不動態化したクロムをエッチング除去することが可能である。

【0017】次に、図5に示すように、エッチング時間とハンダ層9の組成変化を測定した。Snの組成比はエッチング時間にかかわらずほとんど変化していないのが理解される。これによりハンダは上記有機溶剤によつてはエッチングされない。

【0018】又、図6に示すように、エッチング時間を変化させて、銅パンプ電極8の直径を測定した。銅パンプ電極8の直径は、エッチング時間にかかわらずほとんど変化していないのが理解される。これにより銅パンプ電極8は上記有機溶剤によつてはエッチングされない。

【0019】第2実施例

図2の(7)に示す銅層6をエッチングした後のクロム層5のエッチング工程を次の有機溶剤によって行った。カルボン酸(ギ酸、酢酸、安息香酸等)及びそのアルカリ金属塩を0.5～10wt%、有機アルカリ(モノメタノールアミン、モノエタノールアミン等)を10～20wt%、芳香族炭化水素(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)を70～80wt%含む溶液で、組成比を変化させた各エッチング液を作成した。このエッチング液を60～70℃の範囲に保ち、60分間エッチング処理した。この後、メタノールで置換し、最後に水洗した。いずれのエッチング液も第1実施例と同様に不動態化したクロムを完全にエッチング除去することができ

た。又、銅パンプ電極及びハンダのエンチングは見られなかった。

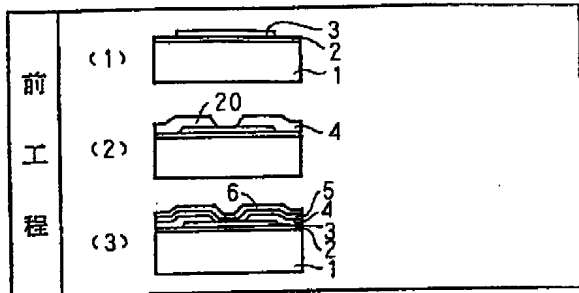
【0020】第3実施例

図2の(7)に示す銅層6をエッチングした後のクロム層5のエッチング工程を次の有機溶剤によって行った。200～250℃の範囲で加熱されたアビエチン酸を20～30wt%含有するアルコール(エタノール等)にシリコン基板1を5分間浸漬した。その後、トリエタンで洗浄した。その後、有機アルカリ、特に、アミン化合物(モノメチルアミン、モノエチルアミン等)を10～20wt%含む有機溶剤(芳香族炭化水素等)の各組成比のエッチング液、及び第2実施例における各組成比のエッチング液を作成して、60～70℃で60分間エッチング処理した。この後、メタノールで置換し、最後に水洗した。いずれのエッチング液も第1実施例と同様に不動態化したクロムを完全にエッチング除去することができた。又、銅パンプ電極及びハンダのエンチングは見られなかった。

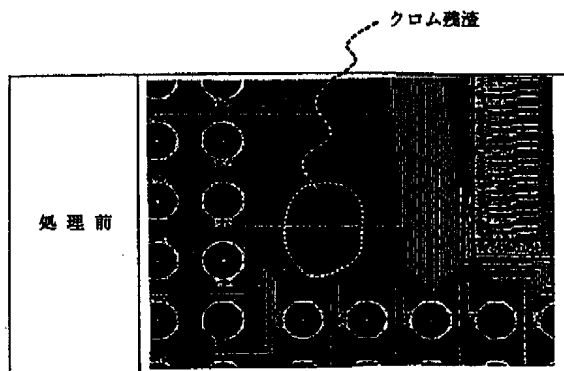
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な一実施例に係るパンプ電極形

【図1】



【図3】



成工程を示した説明図。

【図2】本発明の具体的な一実施例に係るパンプ電極形成工程を示した説明図。

【図3】従来のエッチング液によりクロム層をエッチングした場合の表面状態を示した顕微鏡写真。

【図4】第1実施例におけるエッチング液によりクロム層をエッチングした場合の表面状態を示した顕微鏡写真。

【図5】第1実施例におけるエッチング液によるハンダ層のエッチング状態を測定した測定図。

【図6】第1実施例におけるエッチング液による銅パンプ電極のエッチング状態を測定した測定図。

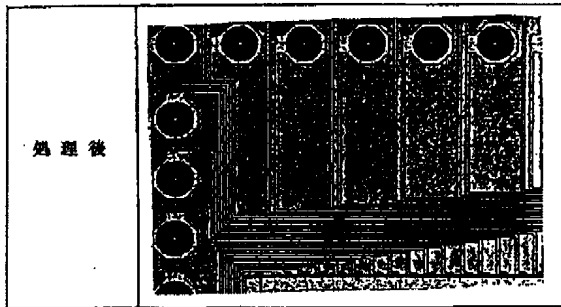
【符号の説明】

- 1…シリコン基板
- 2…素子層
- 3…配線層
- 4…パッシベーション膜
- 5…クロム層
- 6…銅層
- 8…パンプ電極

【図2】

工 程		柱状パンプ方法
電 極 形 成 工 程	レジスト塗布	(4)
	露光・現像	(5)
	Cuパンプ・めっき はんだめっき	(6)
	レジスト除去	(7)
	Cu・Crエッチ はんだリフロー	(8)
Crエッチング 仕上げ工程		エッチング仕上げ液 65±5℃ 60分

【図4】



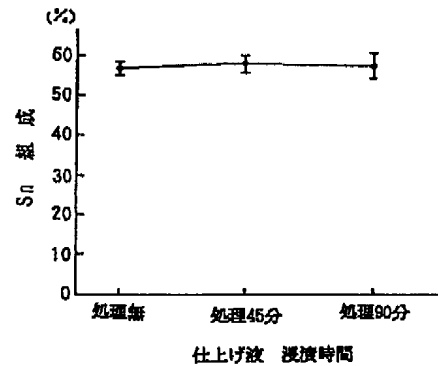
【図5】

エッチング仕上げ処理なし	Sn組成	56.78% (σ 標準偏差=0.85)
エッチング仕上げ処理45分	↑	57.82% (σ =1.45)
エッチング仕上げ処理90分	↑	57.82% (σ =2.36)

【図6】

	パンプ径
BMR処理なし	203.58 (σ 標準偏差=0.57)
BMR処理30分	203.80 (σ =0.45)
BMR処理60分	203.70 (σ =0.32)
BMR処理90分	203.86 (σ =0.68)

エッチング仕上げ処理によるはんだ組成変化



エッチング仕上げ処理によるパンプ径変化

